

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09J111/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00109244.8

[43]公开日 2000 年 11 月 8 日

[11]公开号 CN 1272520A

[22]申请日 2000.6.19 [21]申请号 00109244.8

[71]申请人 黄红霞

地址 443002 湖北省宜昌市镇平路 15-206 号

[72]发明人 黄红霞

[74]专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司

代理人 史和初

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 常温固化输送带接头氯丁橡胶粘合剂

[57]摘要

本发明公开一种常温 18 分钟快速固化输送带接头氯丁橡胶粘合剂及其制备方法,该粘合剂包含氯丁橡胶、松香树脂、耐热酚醛树脂、防老剂、MgO、水、溶剂等组分,本发明氯丁橡胶粘合剂具有固化时间短、贮存温度高、贮存期长、常温常压粘合、粘合强度高、耐水、耐酸、耐碱、耐老化、耐温、难燃等特点,广泛被应用于各矿厂企业的输送带接头的粘合。

ISSN 1008-4274

1、一种通用型输送带接头氯丁橡胶粘合剂，包含下列各组分：

组份 A 80-90%（重量）

所述组份 A 包含（重量份）：

氯丁橡胶 80-100

松香树脂 5-50

防老剂 0.3-3

溶剂 400-600

组份 B 一芳族四异氰酯酯聚合产物，其中 $\text{NCO} \geq 7\%$ ，20-10%(重量)

2、一种难燃型输送带接头氯丁橡胶粘合剂，包含下列各组份：

组份 A 80-90%（重量）

所述组份 A 包含（重量份）：

氯丁橡胶 80-100

松香树脂 15-30

防老剂 0.5-4

对叔丁基酚醛树脂 30-60

MgO 5-12

H₂O 0.5-2

三氯乙烯 500-890

组份 B 一芳族四异氰酯酯聚合产物，其中 $\text{NCO} \geq 7\%$ ，20-10%(重量)

3、一种高温型输送带接头氯丁橡胶粘合剂，包含下列各组份：

组份 A 80-90%（重量）

所述组份 A 包含（重量份）：

氯丁橡胶 80-100

松香改性酚醛树脂 5-40

防老剂 0.5-4

耐热酚醛树脂 25-100

MgO	3-10
H ₂ O	0.5-2
陶土	3-10
白炭黑	2-10
三氯乙烯或苯	570-750

组份 B 一芳族四异氰酯酯聚合产物，其中 NCO \geq 7%，20-10%(重量)

4、根据权利要求 1-3 的输送带接头氯丁橡胶粘合剂，其中所述组份 B 芳族四异氰酸酯聚合产物为 3,3' 一二甲基一三苯基甲烷—4,4'，6,6' 一四异氰酸酯的聚合产物，其 NCO 含量 \geq 7%。

5、根据权利要求 1-3 的输送带接头氯丁橡胶粘合剂，其中氯丁橡胶为粘接型 2-氯-1,3-丁二烯的均聚体和共聚体。

6、根据权利要求 1-3 的输送带接头氯丁橡胶粘合剂，其中所述防老剂为 N-甲基- α -萘胺和 N-甲基- β -萘胺。

7、根据权利要求 1-3 的输送带接头氯丁橡胶粘合剂，其中所述 MgO 为煅烧的高活性 MgO。

8、一种通用型输送带接头氯丁橡胶粘合剂的制备方法，该方法包括下列步骤：

1) 组份 A 的制备：

先将氯丁橡胶、松香树脂、防老剂、溶剂按配方中通用型重量份在混合搅拌反应器中，于 40-70℃温度下，混合搅拌 8-14 小时，得组份 A 的混合料；

2) 在使用时，将上述得到组分 A 混合料与组份 B 一芳族四异氰酯酯聚合产物，分别按上述通用型配方中比例，在混合搅拌反应器中，混合搅拌均匀得可涂刷粘合剂。

9、一种难燃型输送带接头氯丁橡胶粘合剂的制备方法，该方法包括下列步骤：

一、组份 A 的制备：

1) 将氯丁橡胶、松香树脂、防老剂、部分三氯乙烯、按上述难燃型

配方中重量份，在混合搅拌反应器中，于 40-60℃，搅拌混合 8-12 小时，得混合料；

2) 将对叔丁基酚醛树脂、MgO、水及其余部份三氯乙烯或苯，按上述难燃型配方中重量份，在混合搅拌反应器中，于 70-90℃搅拌混合 12-16 小时，得混合料；

3) 将步骤 1 和 2 得到的混合料，在混合搅拌反应器中搅拌混合 2 小时，得组份 A 混合液料；

二在使用时，将上述制得组份 A 混合料与组份 B 一芳族四异氰酸酯聚合产物，按上述难燃型配方中比例，搅拌混合均匀后得可涂刷粘合剂。

10、一种高温型输送带接头氯丁橡胶粘合剂的制备方法，该方法包括下列步骤：

一组份 A 的制备：

1) 将氯丁橡胶、松香改性酚醛树脂、防老剂、陶土、白炭黑及部分三氯乙烯或苯，按上述高温型配方中重量份，在混合搅拌反应器中，于 60-90℃，搅拌混合 10-16 小时，得混合料；

2) 将耐热酚醛树脂、MgO、水及其余部份三氯乙烯或苯、按上述高温型配方中重量份，在混合搅拌反应器中，于 40-60℃搅拌混合 8-12 小时，得混合料；

3) 将步骤 1 和 2 得到的混合料，在混合搅拌反应器中搅拌混合 2 小时，得组份 A 混合液料；

二在使用时，将上述制得组份 A 混合料与组份 B 一芳族四异氰酸酯聚合产物，按上述高温型配方中比例，搅拌混合均匀后得可涂刷粘合剂。

11、根据权利要求 8-10 的制备方法，其中所述组份 B 芳族四异氰酸酯聚合产物为 3,3' -二甲基-三苯基甲烷-4,4' , 6,6' -四异氰酸酯的聚合产物，其 NCO 含量 $\geq 7\%$ 。

常温固化输送带接头氯丁橡胶粘合剂

本发明涉及一种新颖氯丁橡胶粘合剂，特别是涉及一种常温固化输送带接头氯丁橡胶粘合剂及其制备方法。

溶剂型氯丁橡胶粘合剂是众所周知的一种橡胶型通用粘合剂，广泛应用于制鞋行业中，但是该氯丁橡胶粘合剂质量不稳定，易脱胶，粘合强度不能满足要求，特别是在输送带接头还没有适用粘合剂。目前市场上销售的用于输送带接头用进口和国产粘合剂，如北京 401 粘合剂，山东 303 粘合剂、上海 202 粘合剂、四川长寿 202 粘合胶等固化时间长 4-8 小时，贮存温度 $\leq 20^{\circ}\text{C}$ ，贮存时间 6 个月，接头粘合后 3-6 个月脱胶，接头粘合时需加压 $8\text{Kg}/\text{cm}^2$ 4 小时，4 小时剪切强度 $9\text{Kg}/\text{cm}^2$ ，剥离强度 4 小时为 $5.3\text{Kg}/\text{cm}$ 等缺点，无法满足市场日益增长的需要。

发明人经过多年研究开发和实践针对上述存在缺点，开发一种固化时间短，贮存温度高 40℃，贮存期长，常温常压粘合，粘合强度高的新颖耐高温耐燃的氯丁橡胶粘合剂。

本发明目的是提供一种新颖常温 18 分钟快速固化通用型输送带接头氯丁橡胶粘合剂及其制备方法。

本发明另一目的是提供一种新颖常温 18 分钟快速固化高温型输送带接头氯丁橡胶粘合剂及其制备方法。

本发明还有一个目的是提供一种新颖常温固化难燃型输送带接头氯丁橡胶粘合剂及其制备方法。

本发明常温固化通用型输送带接头氯丁橡胶粘合剂，包含下列组份：

组份 A 80-90% (重量)

所述组份 A 包含 (重量份):

氯丁橡胶 80-100

松香树脂 5-50

防老剂 0.5-3

溶剂 400-600

组份 B 一芳族四异氰酯酯聚合产物, 其中 $\text{NCO} \geq 7\%$, 20-10%(重量)

本发明常温固化难燃型输送带接头氯丁橡胶粘合剂, 包含下列组份:

组份 A 80-90% (重量)

所述组份 A 包含 (重量份):

氯丁橡胶 80-100

松香树脂 15-30

防老剂 0.5-4

对叔丁基酚醛树脂 30-60

MgO 5-12

H₂O 0.5-2

三氯乙烯 500-890

组份 B 一芳族四异氰酯酯聚合产物, 其中 $\text{NCO} \geq 7\%$, 20-10%(重量)

本发明常温固化高温型输送带接头氯丁橡胶粘合剂, 包含下列各组份:

组份 A 80-90% (重量)

所述组份 A 包含 (重量份)

氯丁橡胶 80-100

松香改性酚醛树脂 5-40

防老剂 0.5-4

耐热酚醛树脂 25-100

MgO 3-10

H₂O 0.5-2

陶土 3-10

白炭黑 2-10

三氯乙烯或苯 570-750

组份 B 一芳族四异氰酯酯聚合产物, 其中 $\text{NCO} \geq 7\%$, 20-10%(重量)

本发明常温固化输送带接头氯丁橡胶粘合剂中，所述氯丁橡胶为 2-氯-1,3-丁二烯的均聚物和/或共聚物。所述共聚物为 2-氯-1,3-丁二烯与可共聚单体如 1-氯丁二烯、2,3-二氯丁二烯、乙烯基取代芳族烃如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯、二烯烃如异戊二烯、丙烯酸类单体如丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯等的共聚物，优选为 2-氯-1,3-丁二烯与丙烯酸类的共聚物。氯丁橡胶均聚物和共聚物优选为粘接型的，例如四川长寿化工厂，青岛化工厂的 204，日本电气化学公司生产的 A-90，德国拜耳公司生产的 320，美国杜邦公司生产的 AF 等粘接型氯丁橡胶。这些氯丁橡胶均聚物和共聚物优选混合使用，能给予高温粘合性。氯丁橡胶用量为 80-100（重量份）。

所述防老剂为氯丁橡胶，特别粘接型氯丁橡胶用防老剂例如 N-苯基 α -萘胺（防老剂甲）、N-苯基- β -萘胺（防老剂丁）、二苯基对苯二胺、N-苯基 N'（对甲苯磺酰基-）对苯二胺等，其用量为 0.5-4（重量份）。

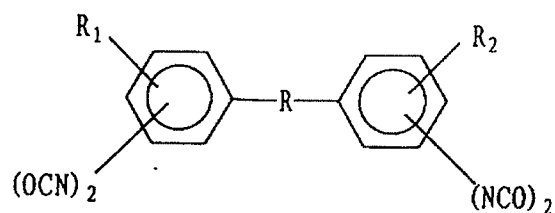
所述酚醛树脂为松香改性酚醛树脂、对叔丁基酚醛树脂、耐热酚醛树脂，都是市售产品。

所述氧化镁为普通 MgO 或经特别煅烧的高活性 MgO，优选为经煅烧的高活性 MgO。所述氧化镁能起到中和在氯丁橡胶老化过程中放出 HCl 的受体作用，同时能提高强度，起到室温交联作用，其用量为 3-12（重量份）。

所述溶剂为乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、二甲苯、汽油、三氯乙烯、二氯甲烷等，这些溶剂可单独使用或二种或二种以上混合使用，优选为二种或二种以上混合使用，混合使用之间比例没有特殊要求，视品种而定。

本发明常温固化输送带接头氯丁橡胶粘合剂中，所述组份 B 为芳族四异氰酸酯聚合产物。所述芳族四异氰酸酯的聚合产物是将具有下列结构的芳族四异氰酸酯（20%），二氯甲烷为溶剂（80%），在反应釜中，在氮气氮中，于 20-50℃，优选为 30-40℃，搅拌聚合 2-4 小时后抽样检测 NCO

含量 $\geq 7\%$ 结束反应得聚合产物，直接用作本发明组份 B。



其中 R₁ 和 R₂ 独立地选自氢，C₁-C₁₀ 烷基；R 是 C₁-C₁₀ 亚烷基，或苯基取代的 C₁-C₁₀ 亚烷基，优选亚甲基，苯基亚甲基，1,2-亚乙基，苯基亚乙基，1,1-亚乙基，2,2-亚丙基，1,2-亚丙基，1,3-亚丙基，亚丁基及其各种异构体。

所述芳族四异氰酸酯具体例子为

2,2'-二甲基-3,3',5,5'-四异氰酸根-二苯基甲烷

2,2'-二甲基-3,3',4,4'-四异氰酸根-二苯基甲烷

2,2'-二甲基-3,3',6,6'-四异氰酸根-二苯基甲烷

2,2'-二甲基-3,3',5,5'-四异氰酸根-二苯基丙烷

2,2'-二甲基-3,3',6,6'-四异氰酸根-二苯基乙烷

3,3'-二甲基-2,2',4,4'-四异氰酸根-二苯基甲烷

3,3'-二甲基-2,2',6,6'-四异氰酸根-二苯基甲烷

3,3'-二甲基-2,2',6,6'-四异氰酸根-二苯基丙烷

4,4'-二甲基-2,2',6,6'-四异氰酸根-二苯基甲烷

4,4'-二甲基-2,2',6,6'-四异氰酸根-二苯基丙烷

4,4'-二甲基-3,3',5,5'-四异氰酸根-二苯基乙烷

4,4'-二甲基-3,3',6,6'-四异氰酸根-二苯基甲烷

5,5'-二甲基-2,2',4,4'-四异氰酸根-二苯基甲烷

5,5'-二甲基-2,2',4,4'-四异氰酸根-二苯基丙烷

5,5'-二甲基-4,4',6,6'-四异氰酸根-二苯基甲烷

3,3'-二甲基-三苯基甲烷-4,4',6,6'-四异氰酸酯

优选为

2,2'-二甲基-3,3',5,5'-四异氰酸根-二苯基甲烷

2,2'-二甲基-3,3',5,5'-四异氰酸根-二苯基丙烷
 3,3'-二甲基-4,4',6,6'-四异氰酸根-二苯基甲烷
 3,3'-二甲基-2,2',4,4'-四异氰酸根-二苯基甲烷
 3,3'-二甲基-三苯基甲烷-4,4',6,6'-四异氰酸酯

更优选为

3,3'-二甲基-三苯基甲烷-4,4',6,6'-四异氰酸酯

该固化剂与氯丁橡胶配合使用，具有对氯丁橡胶固化速度快，粘合力高，弹性大，耐振动，耐低温，耐疲劳，常温贮存时间长等特点，其用量为 10-20%（重量）。

本发明常温 20 分钟快速固化通用型输送带接头氯丁橡胶粘合剂的制备方法，包括下列各步骤：

1、组份 A 的制备，

将组份 A 中所述包含各组份，按配方中重量份，在混合搅拌反应器中，于 40-70℃，混合搅拌 8-14 小时，得组份 A 的混合料；

2、在使用时，将上述得到组分 A 的混合料与组份 B 一芳族四异氰酯聚合产物，按配方中比例，在混合搅拌反应器中混合搅拌均匀得可涂刷粘合剂。

本发明常温 20 分钟快速固化难燃型输送带接头氯丁橡胶粘合剂的制备方法，包括下列步骤：

一、组份 A 的制备：

1 将氯丁橡胶、松香树脂、防老剂、部分三氯乙烯、按上述难燃型配方中重量份，在混合搅拌反应器中，于 40-60℃，搅拌混合 8-12 小时，得混合料。

2 将对叔丁基酚醛树脂、MgO、水及其余部份三氯乙烯，按上述难燃型配方中重量份，在混合搅拌反应器中，于 70-90℃搅拌混合 12-16 小时，得混合料。

3 将步骤 1 和 2 得到的混合料，在混合搅拌反应器中搅拌混合 2 小时，得组份 A 混合液料。

二在使用时，将上述制得组份 A 混合料与组份 B 一芳族四异氰酯酯聚合产物，其中 $\text{NCO} \geq 7\%$ ，按上述配方中比例，搅拌混合均匀后得可涂刷粘合剂。

本发明常温 20 分钟快速固化高温型输送带接头氯丁橡胶粘合剂的制备方法，包括下列步骤：

一组份 A 的制备：

1 将氯丁橡胶、松香改性酚醛树脂、防老剂、陶土、白炭黑及部分三氯乙烯或苯，按上述高温型配方中重量份，在混合搅拌反应器中，于 $60-90^\circ\text{C}$ ，搅拌混合 10-16 小时，得混合料。

2 将耐热酚醛树脂、 MgO 、水及其余部份三氯乙烯或苯、按上述高温型配方中重量份，在混合搅拌反应器中，于 $40-60^\circ\text{C}$ 搅拌混合 8-12 小时，得混合料。

3 将上述步骤 1 和 2 得到的混合料，在混合搅拌反应器中搅拌混合 2 小时，得组份 A 混合液料。

二在使用时，将上述得到组份 A 混合料与组份 B 一芳族四异氰酯酯聚合产物，其中 $\text{NCO} \geq 7\%$ ，按上述高温型配方中比例，搅拌混合均匀后得可涂刷粘合剂。

本发明常温 20 分钟快速固化输送带接头氯丁橡胶粘合剂的特性和特点如下：

固化速度快，粘合 20 分钟即可负荷运行。

常温固化 ($-25-40^\circ\text{C}$)，无需加温加压，工艺简单。

贮存期长 (36 个月)，贮存温度 $0-40^\circ\text{C}$ 。

难燃，遇明火不燃烧 (燃点 560°C)，运输方便。

耐酸、耐碱、耐老化、耐水、水中浸泡 46 个月，剪切强度下降 1%，剥离强度下降 2%。

使用寿命长，在三年以上。

耐温，可在 90-150℃条件下连续运行。

强度高，剪切强度 (Kg/cm²) 为 27-36，剥离强度为 17-19 Kg/2.5cm。

本发明常温固化输送带接头氯丁橡胶粘合剂广泛应用于各种输送带接头的粘合，诸如矿厂、电厂、水泥厂、化工厂、汽车制造厂等矿厂企业的输送带接头的粘合。

本发明用下列实施例来进一步说明本发明，但本发明保护范围并不限于实施例。

组份 B 芳族四异氰酸酯聚合产物的制备例

将 3,3' - 二甲基 - 三苯基甲烷 - 4,4' 6,6' - 四异氰酸酯 20% (湖北江陵农药厂生产出售产品)，二氯甲烷为溶剂 80%投入反应釜中，在氮气保护下,于 30-40℃，搅拌聚合约 4 小时，抽样检测 NCO 含量 ≥ 7%终止反应得聚合产物，直接用作组份 B。

实施例 1

表 1 通用型输送带接头氯丁橡胶粘合剂配方

实施例	1	2	3
组份 A: % (重量)	80-90	80-90	80-90
组份 A 包含下列组份 (重量份):			
氯丁橡胶	80	90	100
松香树脂	5	20	45
防老剂丁或甲	0.5	1	2
汽油	180	222.75	-
醋酸乙酯	100	123.75	-
苯	120	148.5	600
组份 B - 制备例芳族四异氰酸酯聚合产物% (重量)	10-20	10-20	10-20

一组份 A 的制备:

将氯丁橡胶、松香树脂、防老剂、汽油、醋酸乙酯、苯，按表 1 中实

施例 1 配方重量份，在混合搅拌反应器中于 40-70℃ 温度下，混合搅拌 8-14 小时得组份 A 的混合料。

二使用时，将上述得到的组份 A 混合料与组份 B 一制备例芳族四异氰酯酯聚合产物，分别按表 1 中例 1 配方比例在混合搅拌反应器均匀混合得可涂刷粘合剂，其剪切强度为 23Kg/cm²，剥离强度为 11Kg/2.5cm。

实施例 2

实施例 2 与实施例 1 制备步骤相同，不同是各组份配方如表 1 中实施例 2 所示，所得粘合剂剪切强度为 27Kg/cm²，剥离强度为 15Kg/2.5cm。

实施例 3

实施例 3 与实施例 1 制备步骤相同，不同是各组份配方比例如表 1 中实施例 3 所示，所得粘合剂剪切强度为 25Kg/cm²，剥离强度为 18Kg/2.5cm。

实施例 4

表 2 为难燃型输送带接头氯丁橡胶粘合剂配方

实施例	4	5	6
组份 A: % (重量)	80-90	80-90	80-90
组份 A 包含下列组份 (重量份):			
氯丁橡胶	80	90	100
松香树脂	16	20	45
防老剂丁或甲	1	2	3
三氯乙烯	440	540	650
对叔丁基酚醛树脂	40	50	60
MgO	6	10	12
水	0.6	1.2	2
三氯乙烯	100	120	180
组份 B 一制备例芳族四异氰酯酯聚合产物% (重量)	10-20	10-20	10-20

一组份 A 的制备:

1 将氯丁橡胶 (80 重量份)、松香树脂 (16 重量份)、防老剂丁或甲 (1 重量份)、三氯乙烯 (440 重量份), 在混合搅拌反应器中, 于 40-60℃

温度下，搅拌混合 8-12 小时，得混合料。

2 将对叔丁基酚醛树脂(40 重量份)、MgO(6 重量份)、水(0.6 重量份)、三氯乙烯(100 重量份)，在混合搅拌反应器中，于 70-90℃温度下，搅拌混合 12-16 小时，得混合料。

3 将上述步骤 1 和 2 得到的混合料，在混合搅拌反应器中均匀混合 2 小时，得组份 A 混合液料。

二将上述得到组份 A 混合料与组份 B 一制备例芳族四异氰酯酯聚合产物，按表 2 中实施例 4 配方比例，在混合搅拌器中均匀混合得可涂刷的产品粘合剂。所得粘合剂的剪切强度为 25Kg/cm²，剥离强度为 13Kg/2.5cm。

实施例 5

实施例 5 与实施例 4 制备步骤相同，不同是各组份配方比如表 2 中实施例 5 所列，所得粘合剂剪切强度为 29Kg/cm²，剥离强度为 16Kg/2.5cm。

实施例 6

实施例 6 与实施例 4 制备步骤相同，不同是各组份配方比如表 2 中实施例 6 所列，所得粘合剂剪切强度为 27Kg/cm²，剥离强度为 19Kg/2.5cm。

实施例 7

表 3 为高温型输送带接头氯丁橡胶粘合剂配方

实施例	7	8	9
组份 A: 1% (重量)	80-90	80-90	80-90
组份 A 包含下列组份 (重量份)			
氯丁橡胶	90	95	100
210 松香改性酚醛树脂	5	10	15
防老剂丁或甲	0.5	1	2
陶土	5	7	10
白炭黑	3	5	8
三氯乙烯或苯	495	570	600
耐热酚醛树脂	30	60	90

MgO

5 6 8

水

0.5 1 2

三氯乙烯或苯

60 80 100

组份 B 一制备例芳族四异氰酯酯聚合产物% (重量) 10-20 10-20 10-20

一组份 A 的制备:

1 将氯丁橡胶(90 重量份)、松香改性酚醛树脂(5 重量份)、防老剂丁(0.5 重量份)、陶土(5 重量份)、白炭黑(3 重量份)、三氯乙烯或苯(495 重量份),在混合搅拌反应器中,于 60-90℃,搅拌混合 10-16 小时,得混合料。

2 将耐热酚醛树脂(30 重量份)、MgO(5 重量份)、水(0.5 重量份)三氯乙烯或苯(60 重量份),在混合搅拌反应器中,于 40-60℃搅拌混合 8-12 小时,得混合料。

3 将上述步骤 1 和 2 得到的混合料,在混合搅拌反应器中均匀混合 2 小时,得组份 A 混合料。

二在使用时,将上述得到组份 A 混合料与组份 B 一制备例芳族四异氰酯酯聚合产物,按表 3 中实施例 7 配方比例,在混合搅拌反应器中均匀混合得到可涂刷的耐高温粘合剂。该粘合剂剪切强度为 27Kg/cm²,剥离强度为 15Kg/2.5cm,耐温 150℃。

实施例 8

实施例 8 与实施例 7 制备步骤相同,不同是各组份配方比如表 3 中实施例 8 所列,所得粘合剂剪切强度为 31Kg/cm²,剥离强度为 19Kg/2.5cm,耐温 150℃。

实施例 9

实施例 9 与实施例 7 制备步骤相同,不同是各组份配方比如表 2 中实施例 9 所列,所得粘合剂剪切强度为 29Kg/cm²,剥离强度为 17Kg/2.5cm,耐温 150℃。